МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК541.135’669.21 DOI 10.12737/12597

Закономерности получения электролитических порошков меди на виброкатоде и исследование их свойств*

М. В. Корчагина[1], А. А. Науменко[2], В. М. Липкин [3]**
[1] Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация
[2,3] Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Impact of the vibrocathode on the patterns and properties of electrolytic copper powders***

M.V.Korchagina[1], A. A.Naumenko[2], V. M. Lipkin[3]**
[1] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation
[2,3] South-Russian State Technical University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Описываются методы получения ультрадисперсных порошков меди из отходов травления печатных плат. Приводятся режимы получения медного порошка в анодно-синтезируемом хлоридно-аммониевом электролите с применением виброкатода, позволяющие интенсифицировать процесс по сравнению с аналогичным на стационарном катоде за счет уменьшения диффузионного слоя. Производительность получения медного порошка в предлагаемых условиях составляет 0,25 г/(см^2·ч), средний размер частиц 3-4 мкм. Отмечается высокая производительность процесса по сравнению с применением сульфатных электролитов, положительное влияние формы и размеров получаемого порошка меди на процессы легирования материалов на основе железа. Рассматриваются свойства антифрикционных материалов, легированных полученным катодным порошком меди в сравнении с материалами легированными порошком меди ПМС-1. Наблюдается эффект улучшения эксплуатационных свойств образцов, легированных порошком меди, полученным из медно-аммиачного раствора.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, наноразмерные порошки, электролиз, виброкатод, утилизация металлосодержащих отходов.

Methods for obtaining ultrafine copper powders from the etching waste of the printed circuit boards are described. Modes of obtaining copper powder in the anode-synthesized chloride-ammonium electrolyte using vibrocathode that allows intensifying the process as compared to the similar one at the stationary cathode by reducing diffusion layer are described. The productivity of copper powder obtaining in the offered terms is 0.25 g/(cm^2·h), mean particle size is 3-4 microns. High efficiency of the process compared with the use of sulphate electrolytes, and a positive effect of the shape and size of the obtained copper powder on the processes of alloying Fe-based materials are reported. Properties of the antifriction materials doped with the obtained cathode copper powder in comparison with the materials alloyed with the PMS-1copper powder are considered. The effect of the working properties improvement of the samples doped with copper powder obtained from a copper-ammonium solution is observed.

Keywords: ultrafine powders, nanosized powders, electrolysis, vibrocathode, metallic waste reclamation.

Введение. В настоящее время разработан большой арсенал методов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков, обладающих заданными физико-химическими свойствами [1–5]. Особую актуальность приобретает поиск высокопроизводительных, простых, доступных, экологически безопасных способов. Одним из возможных подходов к решению данной проблемы может служить использование методов электрохимического синтеза порошков из медно-аммиачных растворов травления печатных плат и анодно-синтезируемых хлоридно-аммониевых электролитов с применением виброэлектрода [6]. Существенным достоинством этих методов является высокая производительность. Виброэлектрод представляет собой «Ш-образный» сердечник с электрическими обмотками, к которому присоединен

* Работа выполнена по заданию Минобрнауки РФ №2945 (5.14) «Материалы для альтернативных энергетических и технологических комплексов: синтез, свойства, применение».
** E-mail: ms.korchaginamv@mail.ru, Sashajalempi@gmail.com, syan199165@gmail.com
*** The research is done by order of the RF Ministry of Education and Science no. 2945 (5.14) “Materials for alternative energy and technological complexes: synthesis, properties, and applications”.

рифленый катод [7]. Частота колебаний постоянна и равна 100 Гц, а амплитуда ~2 мм. Существенным достоинством этих методов является высокая производительность, которая способствует возможности утилизации большого класса металлсодержащих отходов.

Экспериментальная часть. Рассматриваются процессы получения медных порошков на стационарном и виброкатоде из медно-аммиачного раствора соли, содержащей 40 % $[Cu(NH_3)_4]C_{l2}$ и 60 % $[Cu(NH_3)_2]C_{l2}$, полученного из отходов утилизации печатных плат.

При проведении экспериментов использован комплекс электрохимических методов исследования: циклическая вольтамперометрия, потенциостатический, гальваностатический, температурно-кинетический методы. Электрохимические измерения проводились на потенциостате PC-Pro MF. Измерения проводились в медно-аммиачном растворе указанных солей с массовой концентрацией 25 г/л, скорость развертки потенциала 4 мВ/с. Потенциалы приводятся в шкале нормального водородного электрода. По результатам поляризационных измерений была произведена идентификация катодных процессов путем сравнения участков, обозначенных на рисунке цифрами со стандартными электродными потенциалами (рис. 1).

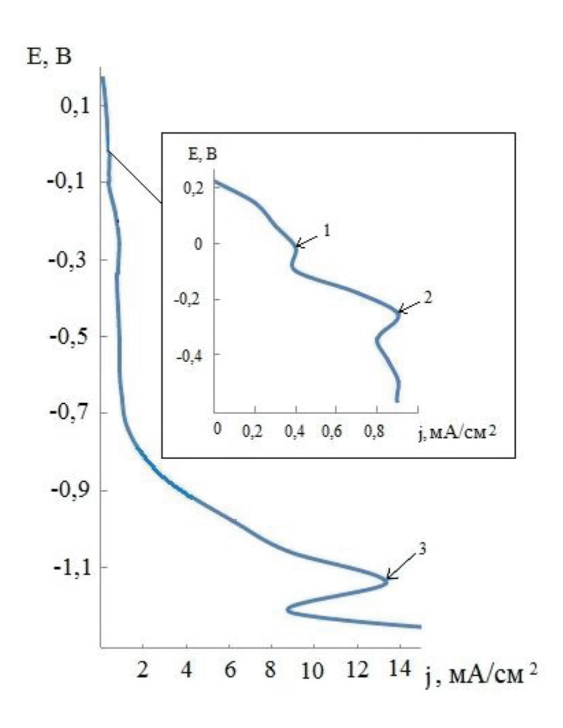


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в медно-аммиачном растворе

В рассматриваемом растворе предположительно идентифицированы следующие процессы: катодное восстановление комплексных ионов меди и выделение водорода из ионов аммония (таблица 1).

Таблица 1

Катодные процессы в медно-аммиачном растворе

Номер процесса	Потенциал предельного тока, В	Процесс	Стандартный электродный потенциал, В
1	от 0 до -0,05	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e = Cu + 4NH_3$	-0,05
2	от -0,2 до 0,25	$[Cu(NH_3)_2]^{+} + e = Cu + 2NH_3$	-0,12
3	от -0,9 до -1	$2NH_4^{+} + 2e + 2H_2O = H_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$	-0,547

Обсуждение и результаты. Применение виброкатода позволяет увеличить предельный ток в 3,6–3,8 раза по сравнению со стационарными условиями получения порошка за счет уменьшения толщины диффузионного слоя, связанного с циркуляционным перемешиванием электролита (рис. 2).

Производительность процесса получения порошка в анодно-синтезируемом хлоридно-аммониевом электролите с использованием виброкатода составляет 0,25 г/(см^2·ч), что значительно выше, чем для сульфатного электролита [8].

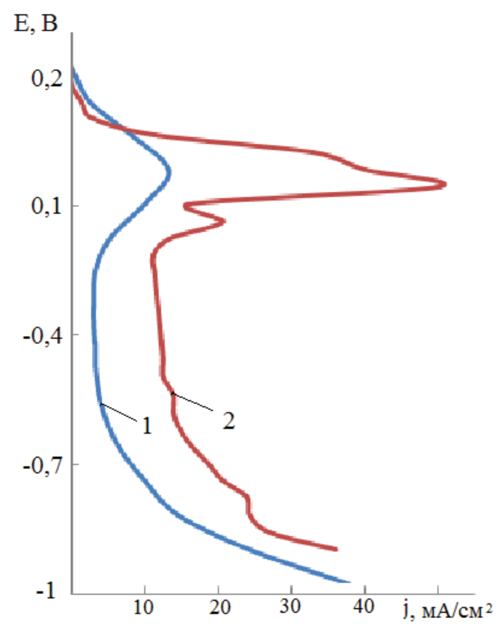


Рис. 2. Катодные кривые в растворе 25г/л соли на титановом катоде в стационарных (кривая 1) и виброусловиях (кривая 2), ν=4мВ/с

Средний размер частиц, порошка меди, полученного из анодно-синтезируемого электролита, составляет 9–11 мкм в безмембранном и 3–4 мкм в мембранном варианте электролизера (рис. 3).

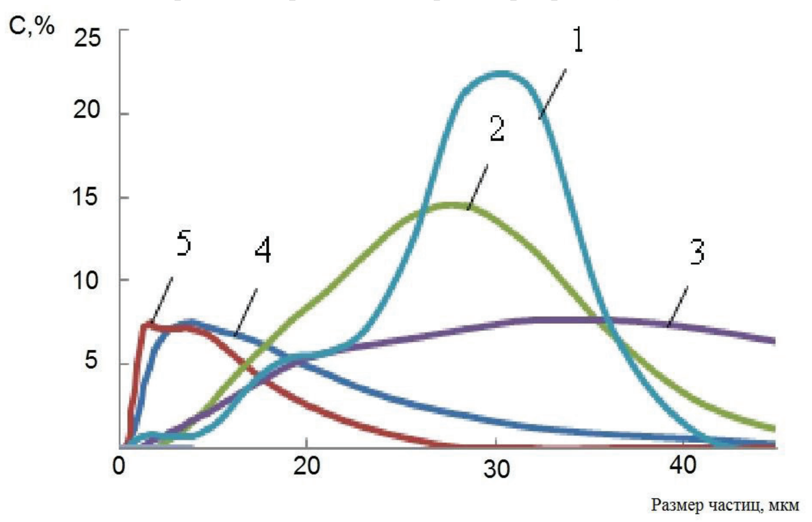
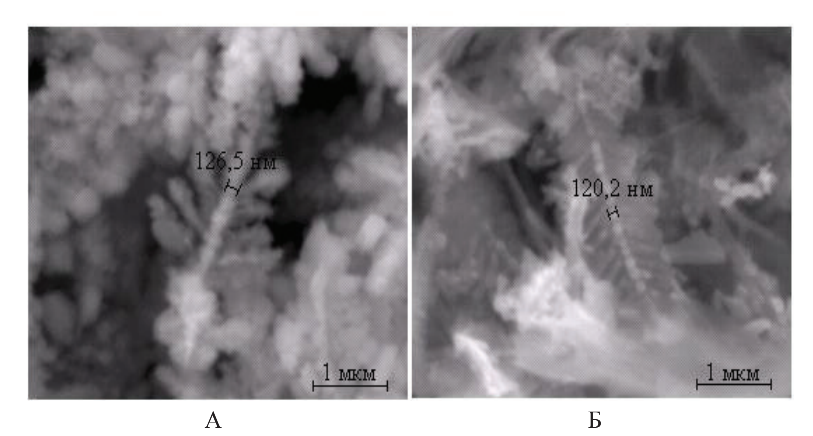


Рис.3. Кривые распределения содержания частиц порошков (C, %) , полученных из анодно-синтезируемых электролитов, по размерам:
1—порошок марки ПМС-1;
2—из сернокислого электролита после 6 ч электролиза;
3—из сернокислого после 10 ч электролиза;
4—из хлоридно-аммониевого без мембраны;
5—из хлоридно-аммониевого с мембраной

Частицы медного порошка, образующегося на аноде в результате синтеза электролитов, имеют пластинчатую форму, а частицы катодного порошка показанные на рисунке 4—дендритную форму с наноразмерными структурными элементами [6]. Гранулометрические исследования составов получаемых порошков показали, что при проведении электролиза в отсутствии мембраны на гистограммах распределения частиц порошков наблюдается максимумы в двух областях 2–5 мкм и 25–35 мкм. Это связано с образованием двух видов частиц — анодных и катодных, соотношение которых определяется условиями получения. Такое сочетание частиц в дальнейшем обеспечивает более равномерное распределение меди в порошковой композиции с железом.



А Б

Рис.4. Микрофотографии порошков, полученных из медно-аммиачных растворов в виброусловиях

Полученный медный порошок использовали в качестве легирующей добавки для изготовления порошкового антифрикционного материала на основе железа ПА-ЖД. Для исследования микроструктуры полученного материала использовали микроскоп Альтами МЕТ 3, для испытания образцов на трение —универсальную испытательную машину МИ-1. Для проведения испытаний на трение были использованы методики, описанные в [9]. Твердость измеряли по методу Бринелля стальным шариком диаметром 5 мм.

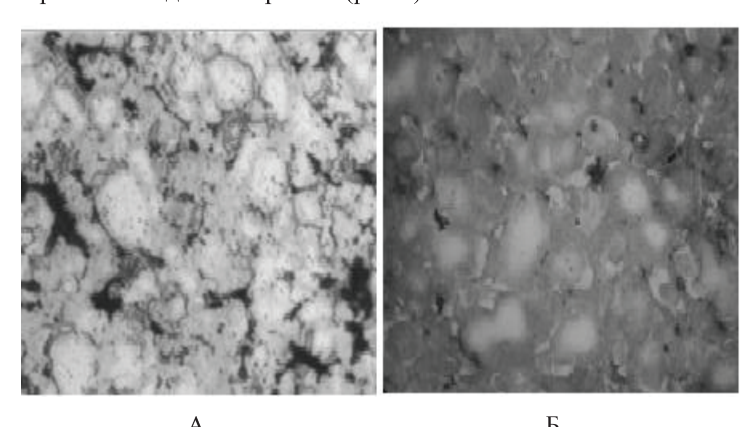
Использование катодных порошков меди, полученных из медно-аммиачных растворов, повышает твердость спеченных порошковых материалов на основе железа на 6,7% (при доверительном интервале в относительном выражении 1,6%) при одновременном снижении износа на трение, по сравнению с материалами, легированными порошком марки ПМС-1 на 11,7% (при доверительном интервале 6% в относительном выражении) (табл. 2).

Таблица 2

Результаты испытаний на трение спеченных материалов

Вид материала	Твердость, HRB	Износ, мм
Материал, легированный порошком марки ПМС-1	59±1	0,085±0,005
Материал, легированный катодным порошком, полученным из медно-аммиачного раствора	63±1	0,075±0,005

Эффект улучшения эксплуатационных свойств образцов, легированных порошком меди, полученным из медно-аммиачного раствора, можно связать с более равномерным распределением меди по границам зерен железа вследствие увеличения дисперсности медного порошка (рис.5).



А Б

Рис.5. Микроструктура материалов, легированных порошком марки ПМС-1, полученным из сульфатного электролита (А), и катодным порошком, полученным из медно-аммиачного раствора (Б). Увеличение в 640 раз

Выводы. Применение виброкатода в медно-аммиачных растворах позволяет интенсифицировать процесс за счет снижения толщины диффузионного слоя в 3,6–3,8 раза. Полученный ультрадисперсный медный порошок обладает улучшенными физико-химическими характеристиками (отсутствие примесей, снижение среднего размера частиц до 26–28 мкм). При этом реализуется возможность повышения производительности более чем в 2,5 раза по сравнению с

промышленно-применяемыми способами получения электролитических порошков. Установлено, что применение медных и многокомпонентных медьсодержащих порошков, полученных из медно-аммиачных растворов, в качестве легирующей добавки к спеченным материалам на основе железа, позволяет повысить твердость и снизить износ за счет равномерного распределения фаз с высоким содержанием меди.

На основе результатов исследований процессов получения медных и многокомпонентных порошков из медно-аммиачных растворов разработаны технологические рекомендации, направленные на создание методик и высокопроизводительных ресурсосберегающих технологий электрохимического синтеза ультрадисперсных медных и многокомпонентных железо-медных порошков. Предлагаемые способы электрохимического синтеза позволяют значительно улучшить эксплуатационные свойства спеченных порошковых композиций за счет увеличения дисперсности и более равномерного взаимного распределения железа и меди в объеме порошкового материала. Значимым результатом являются экономически эффективные технологии утилизации медьсодержащих вторичных сырьевых ресурсов, что имеет большое экологическое значение.

Библиографический список

1. Способ получения медного порошка электролизом из сульфатных электролитов и устройство для его осуществления : патент 2022717 Рос. Федерация : B 22 F 9/16, B 22 F 9/18, B 22 F 9/02 / Баимбетов Б.С. [и др.] 5021033/02; заявл. 03.07.1991; опубл. 15.11.1994. Бюл. № 16. — 3 с.
2. W. He, Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method / W. He, X.C. Duan, L. Zhu. — J. Centr. South Univ. Technol. 16 (2009) 708–712.
3. R.K. Nekouei, F. Rashchi, A.A. Amadeh, Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis, Powder Technol. 237 (2013) 165–171.
4. M.G. Pavlovic, Lj. Pavlovic, V.Maksimovic, N. Nikolic, K. Popov, Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1862–1878.
5. M.Y.Wang, Z.Wang, Z.C. Guo, Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (2010) 1154–1160.
6. Рыбалко, Е. А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов : автореф. дис. … канд. техн. наук / Е. А. Рыбалко. — Новочеркасск, 2013. — 16с.
7. А.с. 219301 СССР, МПК B 06b Излучатель низкочастотных колебаний в жидкую среду / А.В.Бондаренко, — № 1089144/26–10; заявл. 09.07.66; опубл. 30.05.68, Бюл. № 18. — 4 с. : ил.
8. Дорофеев, Ю. Г. Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства / Ю. Г. Дорофеев [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2012. — № 3. — С. 3–7.
9. Горленко, А. О. Триботехнические испытания подшипников скольжения / А. О. Горленко, М. Л. Клюшников // Наука и производство : сб. трудов Международной научно-практической конференции — Брянск. — 2009. — ч. 2. — С. 22–23.

References

1. Baimbetov, B.S., et al. Sposob polucheniya mednogo poroshka elektrolizom iz sul'fatnykh elektrolitov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya: patent 2022717 Ros. Federatsiya: B 22 F 9/16, B 22 F 9/18, B 22 F 9/02. [Technique for electrolyzing copper powder from sulphate electrolytes and device for its implementation.] RF Patent no. 2022717, 1994 (in Russian).
2. He, W., Duan, X.C., Zhu, L. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method. J. Centr. South Univ. Technol., 2009, vol. 16, pp. 708–712.
3. Nekouei, R.K., Rashchi, F., Amadeh, A.A. Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis. Powder Technol. 2013, vol. 237, pp. 165–171.
4. Pavlovic, M.G., Pavlovic, Lj., Maksimovic, V., Nikolic, N., Popov, K. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes. Int. J. Electrochem. Sci., 2010, vol. 5, pp. 1862–1878.
5. Wang, M.Y., Wang, Z., Guo, Z.C. Preparation of electrolytic copper powders with high current efficiency enhanced by super gravity field and its mechanism. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, vol. 20, pp. 1154–1160.
6. Rybalko, E.A. Elektrokhimicheskoe poluchenie ul'tradispersnykh mnogokomponentnykh poroshkov v protsessakh utilizatsii med'soderzhashchikh materialov : avtoref. dis. … kand. tekhn. nauk. [Electrochemical production of ultrafine multicomponent powders in the process of copper materials recycling: Cand.Sci. (Eng.) diss., author’s abstract.] Novocherkassk, 2013, 16 p. (in Russian).
7. Bondarenko, A.V. Izluchatel' nizkochastotnykh kolebaniy v zhidkuyu sredu . [Emitter of low-frequency oscillations in the liquid medium.] USSR Author’s Certificate no. 1089144/26–10, 1968 (in Russian).

8. Dorofeyev, Yu.G., et al. Poluchenie mednykh poroshkov iz ammiakatnykh elektrolitov i ikh svoystva. [Copper powder production from ammoniate electrolytes and their properties.] Izvestia: Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2012, no. 3, pp. 3–7 (in Russian).

9. Gorlenko, A.O., Klyushnikov, M.L. Tribotekhnicheskie ispytaniya podshipnikov skol'zheniya. [Tribological tests of plain bearings.] Nauka i proizvodstvo: sb. trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. [Science and Industry: Proc. Int.Sie.-Pract. Conf.] Bryansk, 2009, part 2, pp. 22–23 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.02.2015
Сдана в редакцию 18.02.2015
Запланирована в номер.30.06.2015